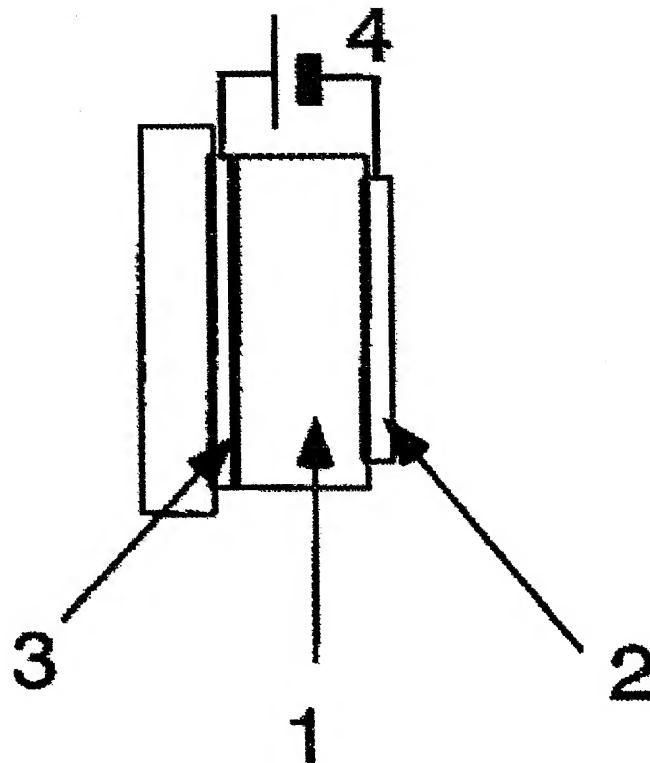


**HIGH-SPEED RESPONSE PHOTOELECTRIC CURRENT MULTIPLYING DEVICE****Publication number:** JP2002190616**Publication date:** 2002-07-05**Inventor:** HIRAMOTO MASAHIRO; YOKOYAMA MASAAKI**Applicant:** JAPAN SCIENCE & TECH CORP**Classification:****- international:** H01L51/50; H01L27/30; H01L31/09; H01L31/107;  
H01L31/14; H05B33/14; H01L51/00; H01L51/52;  
H01L51/50; H01L27/28; H01L31/08; H01L31/102;  
H01L31/14; H05B33/14; H01L51/00; (IPC1-7):  
H01L31/107; H01L31/14; H05B33/14**- European:** H01L27/30D**Application number:** JP20000386074 20001219**Priority number(s):** JP20000386074 20001219**Also published as:** WO0250920 (A1)**Report a data error here****Abstract of JP2002190616**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the optical response speed of a multiplying photoelectric current. **SOLUTION:** A photoelectric current multiplication layer 1 is a vapor deposition film wherein photoconductive organic semiconductor is doped with a different kind of materials. Perylene pigment (Me-PTC) is used as the photoconductive organic semiconductor, and the thickness of the film is set to 500 nm. Before the Me-PTC is used, it is sublimated and refined twice, and the purity is increased. A metal electrode 2 is a semitransparent metal vapor deposition film (film thickness is 20 nm), and a metal electrode 3 is an ITO(indium tin oxide) of a transparent electrode which is deposited on a glass substrate.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-190616  
(P2002-190616A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 0 1 L 31/107		H 0 1 L 31/14	A 3 K 0 0 7
31/14		H 0 5 B 33/14	A 5 F 0 4 9
H 0 5 B 33/14		H 0 1 L 31/10	B

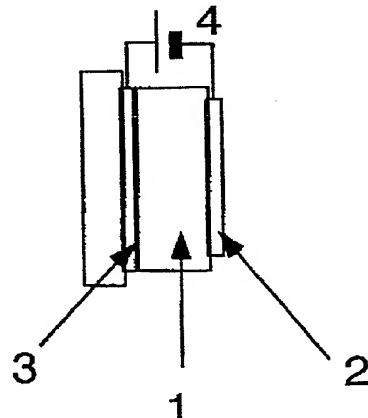
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-386074(P2000-386074)	(71) 出願人 396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成12年12月19日 (2000.12.19)	(72) 発明者 平本 昌宏 大阪府高槻市日吉台一番町10-45
		(72) 発明者 横山 正明 兵庫県西宮市柏原西町10-9
		(74) 代理人 100085464 弁理士 野口 繁雄
		F ターム(参考) 3K007 AB00 CA01 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01 5F049 MA07 MB08 QA03 SB04

(54) 【発明の名称】 高速応答光電流増倍装置

## (57) 【要約】

【課題】 増倍光電流の光応答速度を速める。  
 【解決手段】 光電流増倍層1は光導電性有機半導体に異種材料を添加(ドーピング)した蒸着膜である。光導電性有機半導体としてペリレン顔料(Me-PTC)を用い、膜厚は500 nmとした。Me-PTCは使用前に昇華精製を2回行い高純度化している。金属電極2は半透明金蒸着膜(膜厚20 nm)、金属電極3はガラス基板上に蒸着された透明電極のITO(酸化インジウム錫)である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光導電性有機半導体を含む光電流増倍層に電圧を印加した状態でその光電流増倍層に光照射することにより増倍された量子収率で光照射誘起電流を得る光電流増倍装置において、前記光電流増倍層は前記光導電性有機半導体の他に、光電変換に影響を及ぼす異種材料を含有していることを特徴とする高速応答光電流増倍装置。

【請求項2】前記光電流増倍層には有機電界発光層が積層一体化されており、前記光電流増倍層に光照射することにより、前記有機電界発光層から光一光変換光を得る請求項1に記載の高速応答光電流増倍装置。

【請求項3】前記光電流増倍層は蒸着膜である請求項1又は2に記載の高速応答光電流増倍装置。

【請求項4】前記光電流増倍層は前記光導電性有機半導体及び前記異種材料を樹脂に分散させた樹脂分散膜である請求項1又は2に記載の高速応答光電流増倍装置。

【請求項5】前記光導電性有機半導体はペリレン顔料であり、前記異種材料は銅フタロシアニン又はペリレンである請求項1から4のいずれかに記載の高速応答光電流増倍装置。

【請求項6】前記光導電性有機半導体はペリレン顔料であり、前記異種材料はそのペリレン顔料の未精製不純物である請求項1から4のいずれかに記載の高速応答光電流増倍装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電流増倍装置に関し、特に、光導電性有機半導体による光電流増倍現象を利用した光電流増倍素子、及びさらに有機電界発光(有機EL)層を備えて光一光変換光を得る光一光変換素子を含む光電流増倍装置に関するものである。光電流増倍素子は例えばフォトセンサーに利用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光導電性有機半導体による光電流増倍現象を利用した光電流増倍装置は、有機／金属界面における光電流の増幅効果を利用している。一般には、光電流増倍装置は、光導電性有機半導体層又はそれに有機電界発光層を積層したものを2枚の金属電極ではさんだサンドイッチ型セル構造を持つ。その光導電性有機半導体層としては精製により高純度化しただけ1種類の有機半導体から成る単独蒸着薄膜を用いていた。

【0003】具体的な例としては、ペリレン顔料の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置(例えば、M. Hiramoto, T. Imaigashi, and M. Yokoyama, *Applied Physics Letters*, 64, 187 (1994).)、キナクリドン顔料の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置(M. Hiramoto, S. Kawase, and M. Yokoyama, *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, L349 (1996).)、ナフタレン誘導体の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置(例えば、T. K

atsume, M. Hiramoto, and M. Yokoyama, *Applied Physics Letters*, 69, 3722 (1996).)など、いずれも光導電性有機半導体の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置が報告されている。

【0004】また、光導電性有機半導体からなる光電流増倍層に有機電界発光膜を積層一体化して、光の波長変換と光増幅を行なう光一光変換素子も報告されている(T. Katsume, M. Hiramoto, and M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 2546 (1994), 及び M. Hiramoto, T. Katsume, and M. Yokoyama, *Opt. Rev.*, 1, 82 (1994)を参照)。この場合も、その光電流増倍層は光導電性有機半導体の単独蒸着薄膜である。

【0005】また、光導電性有機半導体を含む光電流増倍層は真空蒸着膜だけでなく、光導電性有機半導体を樹脂に分散させた樹脂分散膜としても実現できることも報告されている(西川佳宏、中山健一、平本昌宏、横山正明、第47回応用物理学会関係連合講演会、講演予稿集29a-Z-9(2000年3月)参照)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の単独蒸着薄膜による光導電性有機半導体を用いた光電流増倍装置は、増倍率(入射フォトン数に対する素子を流れた増倍光電流による電子数の比)が10万倍に達し、現在光検出に用いられている光電子増倍管に匹敵する光検出能力を持つことから、光センシング装置としての十分な潜在能力を持つ。しかし、増倍光電流の光照射開始(光オン)と光照射停止(光オフ)に対する応答に数十秒のオーダーの時間を要し、すなわち、増倍光電流の光応答速度が非常に遅いという欠点があり、光電流増倍装置をフォトセンサーとして応用する際の障害となっていた。

【0007】単独蒸着薄膜による光導電性有機半導体を用いた光一光変換素子においても同じ問題がある。また、光電流増倍層として光導電性有機半導体の樹脂分散膜を用いた場合にも同じ問題がある。

【0008】本発明は、光電流増倍層が真空蒸着膜であるものも樹脂分散膜であるものも含み、素子としては光電流増倍素子と光一光変換素子の両方を含んだ光電流増倍装置を対象とするものであり、そのような光電流増倍装置における増倍光電流の光応答速度を速めることを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した従来の单一の有機半導体からなる蒸着薄膜や樹脂分散膜を用いた光電流増倍装置に対し、異種材料を添加した光導電性有機半導体薄膜によって、これまで問題であった増倍光電流の光応答速度を格段に高速化できることを見出した。

【0010】本発明は、光導電性有機半導体を含む光電流増倍層に電圧を印加した状態でその光電流増倍層に光照射することにより増倍された量子収率で光照射誘起電

流を得る光電流増倍装置であって、光電流増倍層に有機電界発光層が積層一体化され光電流増倍層に光照射することによりその有機電界発光層から光一光変換光を得る光一光変換素子も含む光電流増倍装置において、光電流増倍層が光導電性有機半導体の他に、光電変換に影響を及ぼす異種材料を含有していることを特徴とするものである。また、本発明の光電流増倍装置は、光電流増倍層が蒸着膜であるものも、光電流増倍層が樹脂分散膜であるものも含んでいる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】図1に本発明の高速応答光電流増倍装置の一実施例の断面図を示す。1は光導電性有機半導体に異種材料を添加（ドーピング）した光電流増倍層である。2, 3は金属電極で、金属電極3はガラス基板上に蒸着されたものである。金属電極2, 3のうち少なくとも一方は入射光に対して透明又は半透明である。4はセルに電圧を印加するための電源である。本発明を光一光変換素子に適用する場合は、光電流増倍層1に有機電界発光層が積層一体化される。

【0012】光照射することにより増倍された量子収率で光照射誘起電流を生じる光導電性有機半導体の例を図2に示す。フタロシアニン顔料とその誘導体（中心に種々の金属をもつMPC、金属をもたないH<sub>2</sub>PCや、周囲に種々の置換基の付いたもの）、キナクリドン顔料（DQ）、ポルフィリン、メロシアニン等とそれらの誘導体、ペリレン顔料とその誘導体（窒素原子に付いている置換基の異なる誘導体は多種知られており、例えば、t-BuPh-PTC, PhEt-PTCなどがあり、高い光電変換能を持つIm-PTCもある。）、ナフタレン誘導体（ペリレン顔料のペリレン骨格がナフタレンになっているもので、例えばNTCDA）、C60等が挙げられる。しかし、本発明で利用できる光導電性有機半導体はこれらに限らない。

【0013】添加（ドーピング）する異種材料としては種々のものが可能である。第1の範疇のものとして挙げられるのは有機半導体である。有機半導体は上に例示したような光導電性をもつものに限らず、光電導性をもたないものであってもよい。例えば、有機電界発光層に用いられるようなアルミ・キノリノール錯体（A1q3）（後述）や、キャリア輸送層に用いられるトリフェニル・ジアミン誘導体（TPD）（後述）なども添加用の異種材料として用いることができる。第2の範疇のものとして挙げられるのは、各種置換基（-OH基等）を有する有機材料全般、金属、無機半導体などである。第3の範疇のものとしてガス由来の不純物（水、酸素等）も可能性がある。これらの異種材料は、増倍光電流の光応答速度を速める効果を持つ材料と暗電流を抑制する効果を持つ材料とを組み合わせて添加する等、数種以上の材料をドーピングすることも有効である。これらの異種材料の添加量は、光導電性有機半導体に対して体積比で20%ま

で、好ましくは数%以下である。さらに、1%以下のかなり極微量（ppmオーダー）でも効果をもつものがある。

【0014】光電流増倍層の第1の形態は蒸着膜である。蒸着膜は、光導電性有機半導体と異種材料を同時に蒸着する共蒸着技術や、あらかじめ異種材料を添加した光導電性有機半導体を蒸着源に使用する方法によって作製することができる。蒸着膜の膜厚は0.5~1.0μmが好ましい。膜厚がこの範囲より薄くなるとピンホールが発生して信頼性が低下する。

【0015】光電流増倍層の第2の形態は、光導電性有機半導体と異種材料を樹脂に分散させた樹脂分散有機半導体膜である。光導電性有機半導体と異種材料を分散させる樹脂としては、ポリカーボネート（図3中に記号C11として示されたもの）、ポリビニルブチラール（図3中に記号C12として示されたもの）、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの汎用ポリマー、ポリビニルカルバゾール（図3中に記号C13として示されたもの）、ポリメチルフェニルシラン（図3中に記号C14として示されたもの）、ポリジメチルシランなどの導電性ポリマーを挙げることができる。

【0016】樹脂分散有機半導体層における光導電性有機半導体の濃度は30~60重量%が好ましい。その濃度が30重量%より少なくなると膜の導電性が低下するためにそれだけ光照射誘起電流が少なくなつて、増倍素子としての光電流増倍特性や光一光変換特性が低下していく。逆にその濃度が60重量%より大きくなると、光電流増倍特性や光一光変換特性は向上するが、膜の均一性が低くなり、上部電極と下部電極が導通する確率が高くなり、また機械的強度も小さくなつて、大面積の素子を作成することが難しくなる。

【0017】樹脂分散有機半導体層の膜厚は0.5~2.0μmが好ましい。膜厚がこの範囲より薄くなると、暗電流が増加して光照射誘起電流が少くなり、増倍素子としての光電流増倍特性や光一光変換特性が低下していく。また、上部電極と下部電極が導通する確率が高くなる。逆に膜厚がこの範囲より厚くなると、樹脂分散有機半導体層に所定の電圧を印加するために大きな電源装置が必要になり、コスト高になる。

【0018】光一光変換素子を構成する有機電界発光層としては、アルミ・キノリノール錯体（A1q3）（図4中に記号C20として示されたもの）、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリック3,4:9,10-ビス（フェニルエチルイミド）などの蒸着膜を挙げることができる。有機電界発光層の膜厚は0.05~0.1μmが適当である。

【0019】光一光変換素子では有機電界発光層と電極との間にキャリア輸送層（ホール輸送層又は電子輸送層）が設けられることがある。そのキャリア輸送層とし

ては、N,N-ジフェニル-N,N-ビス(4-メチルフェニル)-4,4-ジアミンなどのトリフェニル・ジアミン誘導体(TPD)(図4中に記号C21として示されたもの)、3,5-ジメチル-3,5-ジ三級ブチル-4,4-ジフェノキノン、2-(4-ビフェニル)-5-(4-三級ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、N,N,N,N-テトラ-(m-トルイル)-m-フェニレンジアミンなどの蒸着膜を挙げることができる。キャリア輸送層の膜厚は0.05~0.1μmが適当である。

【0020】下部電極や上部電極として光透過性を要求される側に設けられる電極膜としては、ITO(酸化インジウム錫)透明電極の他、金その他の金属の蒸着膜やスパッタリング膜を用いることができる。電極膜はガラス基板に形成してもよく、光電流増倍層又は有機電界発光層との積層体に蒸着法やスパッタリング法により形成してもよい。光電流増倍に含まれる光導電性有機半導体と異種材料の組合せの一例は、光導電性有機半導体がペリレン顔料で、異種材料が銅フタロシアニン又はペリレンである組合せである。

【0021】

【実施例】次に、本発明について図面を参照して説明する。図1は本発明の高速応答光電流増倍装置の断面図である。1は光導電性有機半導体に異種材料を添加(ドーピング)した光電流増倍層である。本実施例では光導電性有機半導体としてペリレン顔料(Me-PTC)(図2)を用い、膜厚は500nmとした。Me-PTCは使用前に昇華精製を2回行い高純度化している。

【0022】金属電極2は本実施例では半透明金蒸着膜(膜厚20nm)を用いている。金属電極3で本実施例ではガラス基板上に蒸着された透明電極のITO(酸化インジウム錫)を用いている。4はセルに電圧を印加するための電源である。セル特性評価は、電極2が電極3に対してマイナスになるように、電源4により光電流増倍層1に電圧を印加し、電極2又は電極3側から単色光照射を行い、増倍率(入射フォトン数に対する素子を流れた増倍光電流による電子数の比)の印加電圧依存性、増倍光電流の光応答特性などを測定した。

【0023】図5に、光電流増倍層1として、何も添加していないMe-PTC単独蒸着膜を使用した場合の増倍率の印加電圧依存性(a)と増倍光電流の光応答特性(b)を示す。測定は480nmの単色光を照射して行った。増倍率は4万倍に達するが、光オン時の増倍光電流の立ち上がり、及び光オフ時の増倍光電流の立ち下がりに数十秒のオーダーかかっており、応答が非常に遅い。また、暗電流が大きいため増倍光電流との比(S/N比)が低く、光オフ後もとの暗電流レベルに戻らない現象(履歴現象)も観測される。

【0024】これらは、光センサーとして増倍現象を利用する際に大きな障害となる。すなわち、光センサーとして使用する場合、光オン、オフに対する応答は高速で

あること、履歴現象がなく光オフ後もとの暗電流レベルに復帰すること、暗電流は小さく増倍光電流とのS/N比が大きいこと、が必要である。

【0025】上記の問題は、光電流増倍層1においてMe-PTC薄膜に異種材料を添加することで解決できることが明らかになった。これまでに、以下の3つの場合について、高速化を観測した。

【0026】(1)銅フタロシアニン(CuPc)(図6)を共蒸着によってドーピングした。図7に、光電流増倍層1としてCuPcを共蒸着によって2.3%(体積比)ドーピングしたMe-PTC蒸着薄膜を使用した場合の増倍率の印加電圧依存性(a)と増倍光電流の光応答特性(b)を示す。増倍率は純粋なMe-PTCの場合に比べて低下しているが、応答速度はかなり向上し、立ち上がり、立ち下がりとも約1秒で応答している。特に、光オフ時の立ち下がり応答の高速化と履歴現象(光オフ後もとの暗電流レベルに戻らない現象)の効果的抑制は、今回の異種材料ドーピング法によって初めて成功した。ただし、増倍光電流と暗電流とのS/N比には問題が残っている。

【0027】(2)ペリレン(perylen)(図6)を共蒸着によってドーピングした。図8に、光電流増倍層1としてペリレンを共蒸着によって1.7%(体積比)ドーピングしたMe-PTC薄膜を使用した場合の増倍率の印加電圧依存性(a)と増倍光電流の光応答特性(b)を示す。図8(b)の測定では印加電圧は3Vとした。CuPcをドーピングした場合とほぼ同様の高速化が観測された。この結果は、様々な材料のドーピングによって素子応答の高速化が図れることを意味している。

【0028】(3)顔料合成時の不純物を微量含有したMe-PTCを蒸着した。未精製の顔料には不純物が多く含まれている。図9に昇華精製が不十分で、精製によって取り除かれるはずの不純物が微量混入したMe-PTCを蒸着源に用いて蒸着膜を作製し、光電流増倍層1とした場合の応答特性を示す。この場合の印加電圧は30Vとした。

(a)は典型的応答、(b)はオシロスコープを用いて初期立ち上がりをより高い時間分解能で観測した。立ち上がり応答は200msで、立ち下がりも非常に速く履歴もほとんどない。また、暗電流に対する増倍光電流のS/N比も大きい。この場合の不純物は未同定で、現在、不純物の特定を行っている段階である。

【0029】この(3)の結果から、1種もしくは2種以上の異種材料を微量ドーピングすることによって、光センサーとして使用する際の条件(光オン、オフに対する応答が高速であること、履歴現象がなく光オフ後もとの暗電流レベルに復帰すること、暗電流は小さく増倍光電流とのS/N比が大きいこと)のすべてが同時に解決できることを意味している。数十msの高速応答性が実現できれば、CCDのようなイメージセンサーへの応用の可能性も開ける。

【0030】Me-PTCにおける光電流増倍は、マイナスに

バイアスしたAu/Me-PTC界面近傍のトラップに光生成ホールが蓄積して高電界が界面に集中してかかり、最終的にAu電極から電子が大量にMe-PTCにトンネル注入されて起こる (M. Hiramoto, T. Imaigashi, and M. Yokoyama, *Applied Physics Letters*, 64, 187 (1994) 参照)。CuPcやペリレンのドーピングによる高速応答化のメカニズムは現時点では明瞭ではない。ただ、結晶の集合体であるMe-PTC薄膜の微細構造はドーピング濃度が低いため影響をほとんど受けていない。可能性として次のようなメカニズムが考えられる。

【0031】(1) CuPcやペリレン添加によってMe-PTCの光キャリア生成能が増感され、Au/Me-PTC界面に光生成ホールが迅速に蓄積した。

(2) CuPcやペリレンがホール輸送性であるため、Au/Me-PTC界面に蓄積したトラップホールの解放が促進され、立ち下がり応答が高速化されるとともに、光オフ後も残留するトラップホールによる履歴現象が軽減された。

(3) 微結晶の集合体であるMe-PTC薄膜は多くの粒界を持ち、粒界部分におけるゆっくりとしたホールの蓄積、解放による増倍光電流の低速応答成分が、CuPc、ペリレンのドーピングにより消滅し、本来のMe-PTC結晶/Au電極界面の増倍特性のみが顕著に現れた。しかし、これらのメカニズムは、現時点では推定の域を出ない。

【0032】実施例では共蒸着によるドーピングを示したが、結果(3)からも明らかのように、最初からドーピングする材料を混合して蒸着する方法によっても効果が得られる。増倍を起こす光導電性有機半導体として実施例ではMe-PTCを用いたが、これまでに報告された増倍を起こす光導電性有機半導体すべてに本発明は適用可能である。有機膜の形態としては、実施例の蒸着膜だけでなく、樹脂分散膜にも異種材料を添加して分散することによって適用できる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、異種の材

料を添加した光導電性有機半導体薄膜を用いることによって、これまで問題であった増倍光電流の光応答速度を格段に高速化でき、フォトセンサーとして応用可能な高速応答光電流増倍装置が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高速応答光電流増倍装置の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明で使用する光導電性有機半導体のいくつかの例を示す化学式である。

【図3】本発明で光電流増倍層を樹脂分散有機半導体層とする場合の樹脂のいくつかの例を示す化学式である。

【図4】本発明を光-光変換素子に適用する場合に有機電界発光層として用いられる化合物とキャリア輸送層として用いられる化合物を例示する化学式である。

【図5】光電流増倍層として何もドーピングしていないMe-PTC薄膜を用いた場合の増倍率の印加電圧依存性(a)と増倍光電流の光応答特性(b)である。

【図6】異種材料として使用される化合物を例示した化学式である。

【図7】光電流増倍層としてCuPcをドーピング(2.3%)したMe-PTC薄膜を用いた場合の増倍率の印加電圧依存性(a)と増倍光電流の光応答特性(b)である。

【図8】光電流増倍層としてペリレンをドーピング(1.7%)したMe-PTC薄膜を用いた場合の増倍率の印加電圧依存性(a)と増倍光電流の光応答特性(b)である。

【図9】光電流増倍層として昇華精製が不十分なため不純物が微量混入したMe-PTC薄膜を用いた場合の典型的応答特性(a)とオシロスコープによる立ち上がり観測(b)である。

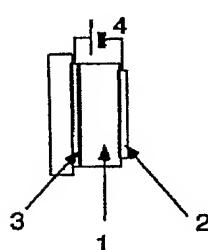
【符号の説明】

1 異種材料を添加した光導電性有機半導体薄膜による光電流増倍層

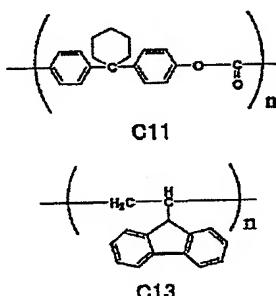
2, 3 金属電極

4 セルに電圧を印加するための電源

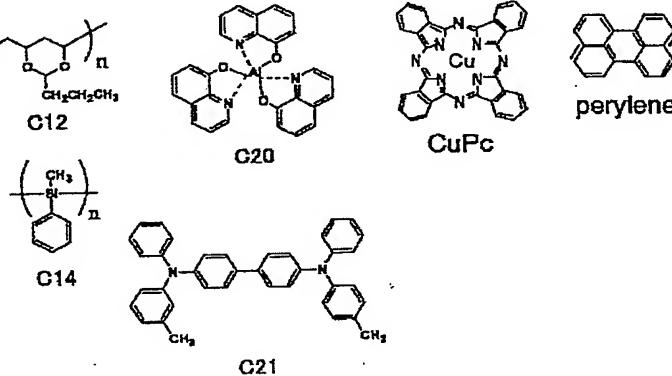
【図1】



【図3】

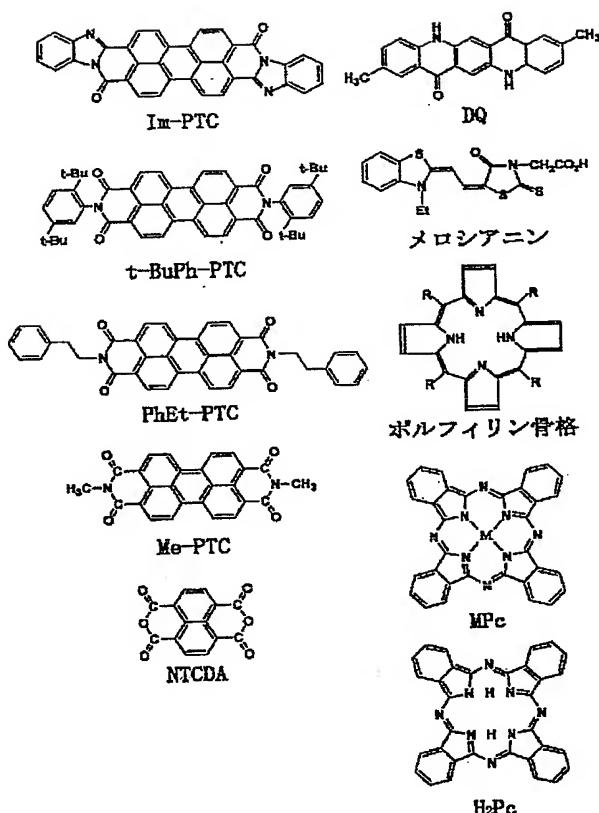


【図4】

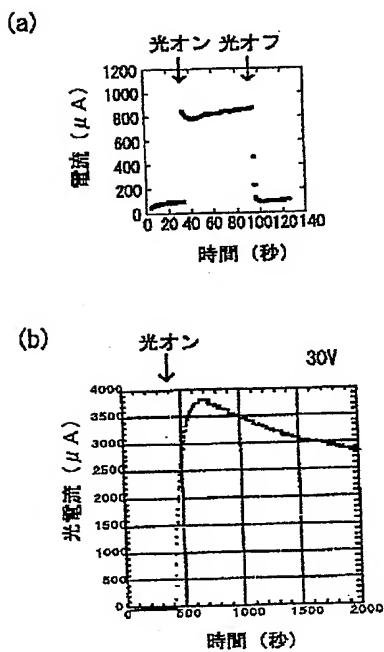


【図6】

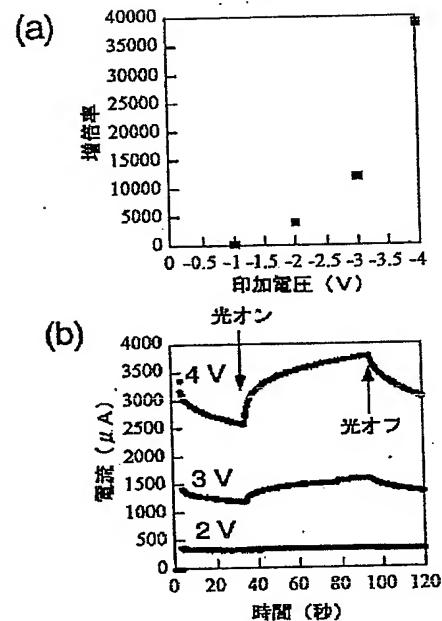
[図2]



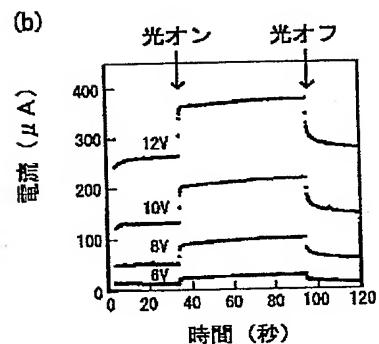
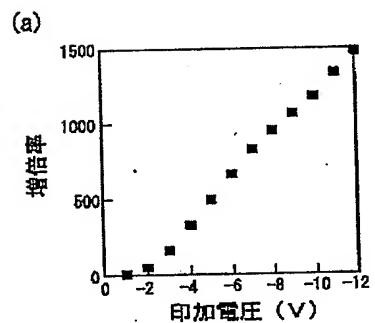
【図9】



【図5】

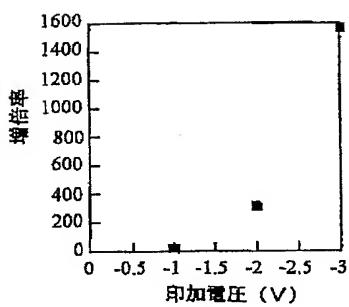


【図7】



【図8】

(a)



(b)

